

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 100 09 817 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 29/136**  
B 01 J 23/656  
// (B 01 J 23/656,  
105:12)

21 Aktenzeichen: 100 09 817.7  
22 Anmeldetag: 1. 3. 2000  
43 Offenlegungstag: 6. 9. 2001

DE 100 09 817 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

72 Erfinder:  
Fischer, Rolf Hartmuth, Dr., 69121 Heidelberg, DE;  
Pinkos, Rolf, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Schunk,  
Stephan Andreas, 69115 Heidelberg, DE;  
Wulff-Döring, Joachim, Dr., 67227 Frankenthal, DE;  
Stein, Frank, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

54 Verfahren zur Herstellung von Alkoholen an rheniumhaltigen Aktivkohle-Trägerkatalysatoren

57 In einem Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen an einem Katalysator, der Rhenium auf Aktivkohle enthält, setzt man als Katalysator Rhenium (als Metall gerechnet) in einem Gewichts-Verhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5 Platin (als Metall gerechnet) in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5 und mindestens ein weiteres Metall, ausgewählt aus Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Ru, Mn, Cr, Mo, W und V in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0 bis 0,25 ein, wobei die Aktivkohle nichtoxidativ vorbehandelt ist.

DE 100 09 817 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch Hydrierung von Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen an Re-haltigen, nicht oxidativ vorbehandelten Aktivkohle-Trägerkatalysatoren unter Vermeidung der Bildung von Ethern.

Bei der industriellen Herstellung von Alkoholen geht man häufig von Carbonylgruppen enthaltenden Edukten wie Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden und Estern aus, die mit Wasserstoff hydriert werden.

In der jüngeren Vergangenheit wurden dabei unter Verwendung von oxidativ vorbehandelten Aktivkohleträgern besonders aktive Katalysatoren gefunden. In EP-A-0 848 991 ist ein Palladium, Silber, Rhenium und Eisen enthaltender Katalysator beschrieben, der z. B. Maleinsäure oder deren Ester zu Butandiol hydrieren kann. Bei der Hydrierung von Maleinsäure bei 100 bis 162°C wird eine Selektivität zu Butandiol von 89,5% erreicht. Der Hydriererfolg wird dadurch geschmälert, daß als Nebenprodukt als Ether 5,6% Tetrahydrofuran (THF) entsteht. Daneben entsteht noch als weiteres Nebenprodukt n-Butanol mit 4%.

In US 5,698,749 sind Katalysatoren beschrieben, die ein Element der Gruppe VIII und mindestens noch Rhenium, Wolfram oder Molybdän auf einem oxidativ vorbehandelten Kohleträger enthalten. Insbesondere werden Pd/Re/C- bzw. Pd/Re/Ag/C-Katalysatoren beschrieben. Mit diesen Katalysatoren entsteht bei der Hydrierung von wäßriger Maleinsäure wiederum neben Butandiol THF. Dabei wird Butandiol mit bis zu 92,8% Selektivität erhalten. THF entsteht jedoch immer noch zu 1,6%, das weitere Nebenprodukt n-Butanol zu 4,6%.

Die Tendenz der Hydriermetalle Rhenium bzw. Platin, bei der Hydrierung von Maleinsäure-Derivaten THF und damit Ether zu bilden, ist bekannt (siehe z. B. A. F. Timofeev et al., Prikl. Khim. (Leningrad) 1981, 54 (2), 335-8, Chemical Abstracts 95: 80602 X. Der gleiche Effekt wird auch in GB-A-1 551 741 unter Verwendung von geträgerten Pd/Re-, Pt/Re- oder Pt/Pd/Re-Katalysatoren beschrieben.

H. S. Broadbent et al. beschrieben in J. Org. Chem. 24, 1847-1854 (1959) die Bernsteinsäurehydrierung an nicht geträgertem metallischem Re, bei der erhebliche Mengen an THF gebildet werden.

Die Vermeidung von Ethern als Nebenprodukt ist bei technischen Hydrierungsprozessen jedoch wünschenswert, da deren Bildung die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens vermindert. Ferner sind die Ether mitunter schwer vom gewünschten Produkt abzutrennen. Darüber hinaus verursachen die Ether erhebliche Entsorgungskosten, da sie, wie z. B. THF, bereits in kleinen Mengen nicht mehr in eine Kläranlage eingebracht werden dürfen, weil sie nur schwer biologisch abbaubar sind.

Aufgrund der hohen Korrosivität von Säurelösungen bei hohen Temperaturen und Drücken ist es zudem wünschenswert, die Hydrierung bei niedrigen Temperaturen durchzuführen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Rhenium-Katalysatoren, mit denen man mit hoher Gesamtselektivität Carbonylverbindungen zu Alkoholen hydrieren kann, ohne Ether zu bilden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen an einem Katalysator, der Rhenium auf Aktivkohle enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Rhenium (als Metall gerechnet) in einem Gewichts-Verhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5, Platin (als Metall gerechnet) in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5 und

mindestens ein weiteres Metall, ausgewählt aus Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Ru, Mn, Cr, Mo, W und V in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0 bis 0,25 einsetzt, wobei die Aktivkohle nicht oxidativ vorbehandelt ist.

Es wurde gefunden, daß man Carbonylverbindungen katalytisch zu den entsprechenden Alkoholen ohne Etherbildung bei niedrigen Temperaturen (bevorzugt unter 140°C) hydrieren kann, indem man mindestens Rhenium oder Rhenium/Platin auf nichtoxidativ behandelten Kohlenstoff-Trägern wie Aktivkohlen zur Hydrierung einsetzt.

Dabei heißt ohne Etherbildung, daß die Etherbildung höchstens 0,5% Anteil an den Hydrierprodukten haben soll. Bevorzugt liegt der Etheranteil unter 0,2%, besonders bevorzugt unter 0,1%.

Eine nichtoxidative Behandlung des Kohlenstoffträgermaterials mit Mineralsäuren oder Basen ist einer oxidativen Behandlung mit HNO<sub>3</sub> oder Peroxiden gegenüber weiterhin als vorteilhaft zu bewerten, da eine oxidative Vorbehandlung von Aktivkohlen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Peroxiden einen teuren Vorbehandlungsprozeß darstellt, der die Katalysatorfertigungskosten erheblich in die Höhe treibt. Bei der oxidativen Vorbehandlung mit HNO<sub>3</sub> entstehen nitrose Gase, die in aufwendigen Abgasreinigungsverfahren (DeNOX) entfernt werden müssen. Ein weiterer Nachteil der oxidativen Vorbehandlung liegt in dem Materialverlust an Trägermaterial durch die oxidative Vorbehandlung. Die kohlenstoffhaltigen Trägermaterialien lösen sich zum Teil in den Oxidationsmitteln auf und Formkörper können bei entsprechender Temperatur sogar komplett zerfallen.

Als Aktivkohlen kommen im allgemeinen die handelsüblichen Aktivkohlen in Frage. Bevorzugt werden solche eingesetzt, die wenig Chlor und Schwefel enthalten und deren Mikroporenanteil im Verhältnis zum Meso- und Makroporenanteil möglichst gering ist. Die nichtoxidative Behandlung der Aktivkohlen kann im einfachsten Fall durch Behandlung mit Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen vorgenommen werden. Der Kohleträger kann auch durch nichtoxidative Behandlung mit Mineralsäuren wie HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBr oder HF konditioniert werden. Auch organische Säuren wie Ameisensäure oder Essigsäure können für die Vorbehandlung des Trägermaterials verwendet werden. Einen ebenfalls positiven Effekt auf die katalytische Performance haben Kohleträger, die mit Lösungen von Basen wie NH<sub>4</sub>OH, NaOH oder KOH vorbehandelt wurden.

Die Behandlung der Aktivkohle mit dem nichtoxidativ wirkenden Agens kann vor oder auch während der Aufbringung der Platin- und gegebenenfalls Rheniumkomponente bzw. weiterer Katalysatorkomponenten erfolgen.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform werden solche Katalysatoren verwendet bei denen der Aktivkohleträger zuerst nichtoxidativ und dann oxidativ vorbehandelt wird. In einer weiteren besonderen Ausführungsform werden solche Katalysatoren verwendet, bei denen der Aktivkohleträger zuerst oxidativ und dann nichtoxidativ vorbehandelt wird.

Bei einer bevorzugten nichtoxidativen Vorbehandlung wird der Aktivkohleträger bei erhöhter Temperatur (50 bis 90°C) im Vorbehandlungsmittel gerührt. Als Vorbehandlungsmittel können dabei sowohl konzentrierte, als auch verdünnte Vorbehandlungsmittel (Säuren, Laugen) verwendet werden. Bevorzugt werden konzentrierte Vorbehandlungsmittel verwendet (konz. HCl, konz. NaOH, halbkonz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Die Behandlungszeit liegt in der Regel zwischen einer und 48 Stunden, bevorzugt zwischen 5 und 30 h. Nach der Behandlung wird der Kohlenstoffträger zur Reinigung von störenden Ionen mit Wasser gewaschen. Es kann sich eine Nachbehandlung bei erhöhter Temperatur in Wasser (zwischen einer und 48 Stunden, bevorzugt zwischen 5 und

30 Stunden) anschließen.

Bei der Verwendung von sauren Vorbehandlungsmitteln wird beim pH-Test (5 g Kohleträger in dest. H<sub>2</sub>O 20 Minuten kochen, Lösung filtrieren, unter Stickstoff erkalten lassen, bei 20°C pH messen) eine saurere Oberfläche als beim Ausgangsmaterial festgestellt, die Verwendung von basischen Vorbehandlungsmitteln sorgt für eine basischere Oberfläche.

Als Rheniumkomponente wird üblicherweise (NH<sub>4</sub>)ReO<sub>4</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ReO<sub>2</sub>, ReCl<sub>3</sub>, ReCl<sub>5</sub>, Re(CO)<sub>5</sub>Cl, Re(CO)<sub>5</sub>Br oder Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> verwendet, ohne daß diese Aufzählung ausschließlich gemeint ist. Bevorzugt wird Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> eingesetzt.

Es wird neben Rhenium vorzugsweise noch Platin auf den Katalysator aufgebracht. Das Platin kann als z. B. Platinpulver, Oxid, Oxidhydrat, Nitrat, Platin(II)- oder -(IV)-chlorid, Platin(IV)-chlorwasserstoffsäure, Platin(II)- oder -(IV)-Bromid, Platin(II)-jodid, cis- bzw. trans-Platin(II)-diamin-chlorid, cis- bzw. trans-Platin(IV)-diamin-chlorid, Platin(II)-diamin-nitrit, Platin(II)-ethylendiaminchlorid, Platin(II)-tetraminchlorid bzw. -chlorid-Hydrat, Platin(II)-tetraminnitrat, Platin(II)-ethylendiamin-chlorid, Platin(0)-tetrakis-(triphenylphosphin), cis- bzw. trans-Platin(II)-bis-(triethylphosphin)-chlorid, cis- bzw. trans-Platin(II)-bis-(triethylphosphin)oxalat, cis-Platin(II)-bis-(triphenylphosphin)-chlorid, Platin(IV)-bis-(triphenylphosphin)-oxid, Platin(II)-(-2,2'-6',2"-terpyridin)chlorid-Dihydrat, cis-Platin-bis-(acetonitril)-dichlorid, cis-Platin-bis-(benzonitril)-dichlorid, Platin(II)-acetylacetonat, Platin(II)-1c,5c-cyclooctadien-chlorid bzw. -bromid, Platinnitrosylnitrat, bevorzugt als Platinoxid oder -nitrat, besonders bevorzugt als Platinnitrat aufgebracht werden, ohne daß diese Aufzählung ausschließlich gemeint ist.

Rhenium (als Metall gerechnet) kann in einem Gewichts-Verhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5 bevorzugt 0,001 bis 0,2, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,15 aufgebracht sein. Sofern Platin vorhanden ist, gelten die gleichen Verhältnisse. Das Gewichtsverhältnis von Rhenium zu Platin (als Metalle gerechnet) liegt in einem Bereich von 0,01–100. Bevorzugt 0,05 bis 50, besonders bevorzugt 0,1 bis 10.

Es können auf dem Katalysator noch weitere Elemente vorhanden sein.

Beispielhaft seien Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Ru, Mn, Cr, Mo W und V genannt. Diese Elemente modifizieren den Katalysator im wesentlichen bzgl. Aktivität und Selektivität (Hydrogenolyseprodukte) sind aber nicht essentiell. Ihr Gewichtsverhältnis zu Re kann 0 bis 100, bevorzugt 0,5 bis 30, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 betragen.

Die Aufbringung der Aktivkomponenten Re und gegebenenfalls Pt kann durch Imprägnierung in einem oder mehreren Schritten mit einer wäßrigen, alkoholischen oder mit anderen organischen Lösungsmitteln hergestellten Lösung der jeweiligen gelösten Salze, Imprägnierung mit einer Lösung von gelöstem oxidischen oder metallischen Kolloid der Aktivkomponenten, Gleichgewichtsadsorption in einem oder mehreren Schritten der in wäßriger oder alkoholischer Lösung gelösten Salze oder Gleichgewichtsadsorption von gelöstem metallischem oder oxidischem Kolloid an der vorbehandelten Aktivkohle vorgenommen werden. Bei diesen Verfahren können die Aktivkomponenten entweder gleichzeitig oder nacheinander auf die Aktivkohle aufgebracht werden. Zwischen den einzelnen Imprägnierungs- und Gleichgewichtsadsorptionsschritten liegt jeweils ein Trocknungsschritt zur Entfernung des Lösungsmittels. Bevorzugt geschieht die Aufbringung der Aktivkomponenten durch Imprägnierung mit einer wäßrigen Salzlösung oder einem wäßrigen oxidischen Kolloid in einem Schritt.

Zur Entfernung des Lösungsmittels nach dem Imprägnierungs- oder Gleichgewichtsadsorptionsschritt erfolgt eine Trocknung des imprägnierten Katalysators. Die Trocknungstemperatur liegt dabei bei 30–350°C, bevorzugt 40–280°C, besonders bevorzugt 50–150°C.

Die Katalysatoren werden üblicherweise vor ihrem Einsatz aktiviert. Diese Aktivierung kann durch Anwendung einer reduzierend wirkenden Gasatmosphäre auf den Katalysator geschehen. Bevorzugt wird eine Aktivierung mit Hilfe von Wasserstoff angewendet. Die Aktivierungstemperatur liegt dabei üblicherweise bei 100–500°C, bevorzugt 130–400°C, besonders bevorzugt 150–350°C. Alternative Reduktionsmethoden sind die Reduktion der metallischen Komponenten durch in Kontaktbringen mit einem flüssigen Reduktionsmittel wie Hydrazin, Formaldehyd oder Natriumformiat. Dabei werden die flüssigen Reduktionsmittel üblicherweise bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C in Kontakt gebracht. Besonders bevorzugt ist das Inkontaktbringen bei Temperaturen zwischen 20 bis 80°C.

Die Hydrierung wird üblicherweise bei 50–250°C, bevorzugt bei 60–220°C, besonders bevorzugt bei 70–190°C, ganz besonders bevorzugt bei 80–140°C durchgeführt. Dabei wird üblicherweise bei einem Reaktionsdruck zwischen 3 und 330 bar, bevorzugt 20 und 300 bar hydriert. Dabei wird der Druckbereich der Hydrierung in der Flüssigphase im Festbett bei über 150 bar, vorzugsweise 150–300 bar, im Festbett in der Gasphase 3 bis 100 bar und in Suspension 10–90 bar bevorzugt.

Als Ausgangsstoffe für die Hydrierung sind im allgemeinen Carbonylverbindungen geeignet, die zusätzlich C-C Doppel- oder Dreifachbindungen enthalten können. Beispiel für Aldehyde sind Propionaldehyd, Butyraldehyd, Crotonaldehyd, Ethylhexanal, Nonanal und Glucose. Beispiele für Carbonsäuren sind Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Hydroxycapronsäure, Octandisäure, Dodecandisäure, 2-Cyclododecylpropionsäure und gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren. Als Ester sind Ester der vorgenannten Säuren, z. B. als Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester zu nennen, ferner sind Lactone, z. B. gamma-Butyrolacton, delta-Valerolacton oder Caprolacton einsetzbar. Außerdem können Anhydride wie Bernsteinsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid verwendet werden. Bevorzugte Ausgangsstoffe sind Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, 2-Cyclododecylpropionsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid sowie die Ester dieser Säuren und gamma-Butyrolacton.

Die zu hydrierenden Verbindungen können in Substanz oder in Lösung hydriert werden. Als Lösungsmittel bietet sich z. B. das Hydrierprodukt selbst an, oder es werden unter den Reaktionsbedingungen inerte Stoffe eingesetzt wie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, ferner sind Ether wie THF oder Ethylenglycolether geeignet. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser, insbesondere bei der Hydrierung von Carbonsäuren.

Die Hydrierung kann in der Gas- oder Flüssigphase, ein- oder mehrstufig ausgeübt werden. In der Flüssigphase ist sowohl die Suspensions- als auch die Festbettfahrweise möglich. Bei exothermen Reaktionen kann die Wärme durch außenliegende Kühlmittel abgeführt werden (z. B. Röhrenreaktor). Ferner ist Siedekühlung im Reaktor möglich, vor allem wenn ohne Produktrückführung hydriert werden. Bei Produktrückführung bietet sich ein Kühler im Rückführstrom an.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Alkohole werden z. B. als Lösemittel und Zwischenprodukte eingesetzt. Dirole wie Butandiol finden als Diolkomponente in Polyestern Verwendung. 2-Cyclododecylpropan-1-ol ist ein gesuchter Moschus-Riechstoff.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert. Die angegebenen Gehalte der einzelnen Komponenten in den Hydrieraträgen sind gaschromatographisch ermittelt worden. Sie sind, wenn nicht anderes angegeben, Lösungsmittelfrei gerechnet.

### Beispiele

#### Beispiel 1 (Vergleich)

Es wurden 20 g Aktivkohle (Epibon Spezial®, von Lurgi) oxidativ mit 95%  $H_2SO_4$  vorbehandelt und mit 5 g  $Re_2O_7$  sowie 15 g Platinnitratlösung (= 2,5 g  $PtO_2$ ) getränkt und getrocknet. Danach wurde wie folgt weiter vorgegangen: Bei 30%-iger Maleinsäurelösung wurde nach insgesamt 78 h Versuchszeit bei ca. 155°C Reaktionstemperatur im Austrag ca. 94% Butandiol und 5,26% n-Butanol, 0,31% Propanol, 0,3% Methanol und 0,3% THF gefunden.

#### Beispiel 2 (Vergleich)

Analog Beispiel 1 wurden 20 g Aktivkohle (BG 09®, von Jacobi) oxidativ mit 44 %  $H_2SO_4$  vorbehandelt und mit 5 g  $Re_2O_7$  sowie 15 g Platinnitratlösung (= 2,5 g  $PtO_2$ ) getränkt und getrocknet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiter vorgegangen. Bei 30%-iger Maleinsäurelösung wurde nach insgesamt 78 h Versuchszeit bei ca. 141°C Reaktionstemperatur im Austrag ca. 76,63% Butandiol und 20,53% n-Butanol, 1,84% Propanol, 0,52% Methanol und 0,49% THF gefunden.

#### Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden 20 g Aktivkohle (BG 09®, von Jacobi) nichtoxidativ mit 1 M NaOH nichtoxidativ vorbehandelt und mit 5 g  $Re_2O_7$  sowie 15 g Platinnitratlösung (= 2,5 g  $PtO_2$ ) getränkt und getrocknet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiter vorgegangen. Bei 30%-iger Maleinsäurelösung wurde nach insgesamt 78 h Versuchszeit bei ca. 122°C Reaktionstemperatur im Austrag ca. 88,92% Butandiol und 10,77% n-Butanol, 0,3% Propanol und kein THF gefunden.

#### Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden 20 g Aktivkohle (BG 09® von Jacobi) nichtoxidativ mit konzentrierter HCl nichtoxidativ vorbehandelt und mit 5 g  $Re_2O_7$  sowie 15 g Platinnitratlösung (= 2,5 g  $PtO_2$ ) getränkt und getrocknet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiter vorgegangen. Bei 30%-iger Maleinsäurelösung wurde nach insgesamt 78 h Versuchszeit bei ca. 114°C Reaktionstemperatur im Austrag ca. 92,13% Butandiol und 7,87% n-Butanol und kein THF gefunden.

#### Beispiel 5

Analog Beispiel 1 wurden 20 g Aktivkohle (BG 09® von Jacobi) nichtoxidativ mit Wasserdampf und anschließend 5%-iger HCl nichtoxidativ vorbehandelt und mit 5 g  $Re_2O_7$  sowie 15 g Platinnitratlösung (= 2,5 g  $PtO_2$ ) getränkt und getrocknet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiter vorgegangen. Bei 30%-iger Maleinsäurelösung wurde nach insgesamt 78 h Versuchszeit bei ca. 131°C Reaktionstemperatur im Austrag ca. 91,4% Butandiol und 8,26% n-Butanol, 0,32% Propanol und kein THF gefunden.

### Beispiel 6

Analog Beispiel 1 wurden 20 g Aktivkohle (BG 09® von Jacobi) nichtoxidativ mit 44%  $H_3PO_4$  nichtoxidativ vorbehandelt und mit 5 g  $Re_2O_7$  sowie 15 g Platinnitratlösung (= 2,5 g  $PtO_2$ ) getränkt und getrocknet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiter vorgegangen. Bei 30%-iger Maleinsäurelösung wurde nach insgesamt 78 h Versuchszeit bei ca. 107°C Reaktionstemperatur im Austrag ca. 93,36% Butandiol und 5,86% n-Butanol, 0,21% Methanol und kein THF gefunden.

Durch nichtoxidative Vorbehandlung der Aktivkohle hergestellte Katalysatoren waren in der Lage, bei niedrigerer Temperatur Maleinsäure zum Zielprodukt 1,4-Butandiol zu hydrieren, als die bekannten Katalysatoren. Zudem konnte der Anteil an Ether-Nebenprodukt stark vermindert werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen an einem Katalysator, der Rhenium auf Aktivkohle enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Katalysator Rhenium (als Metall gerechnet) in einem Gewichts-Verhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5, Platin (als Metall gerechnet) in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5 und mindestens ein weiteres Metall, ausgewählt aus Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Ru, Mn, Cr, Mo, W und V in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0 bis 0,25 einsetzt, wobei die Aktivkohle nichtoxidativ vorbehandelt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohle mit Wasser, Alkoholen, nicht oxidierenden Mineralsäuren oder nicht oxidierenden organischen Säuren oder Basen vorbehandelt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung der Aktivkohle mit  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ , Ameisensäure, Essigsäure,  $NH_4OH$ , NaOH oder KOH durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Aldehyden, Carbonsäuren oder Estern oder Anhydriden davon, oder Lactonen.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure oder Estern oder Anhydriden davon, oder gamma-Butyrolacton, und zu 1,4-Butandiol hydriert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure oder Estern davon, oder Caprolacton, und zu 1,6-Hexandiol hydriert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung 2-Cyclododecylpropionsäure oder ein Ester davon ist, und zu 2-Cyclododecylpropan-1-ol hydriert wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung ist der Flüssigphase an fest angeordneten Katalysatoren bei einem Druck im Bereich von 150 bis 300 bar und einer Temperatur im Bereich von 60 bis 220°C durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohle vor oder nach der nichtoxidativen Vorbehandlung zusätzlich oxidativ vorbehandelt wurde.
10. Katalysator aus Rhenium (als Metall gerechnet) in

einem Gewichts-Verhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5, Platin (als Metall gerechnet) in einem Gewichts-Verhältnis zur Aktivkohle von 0 bis 0,5 und mindestens einem weiteren Metall ausgewählt aus Zu, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Ru, Mn, Cr, Mo, W, V (als Metall gerechnet) in einem Gewichts-Verhältnis zur Aktivkohle von 0 bis 0,25 aus nichtoxidativ vorbehandelter Aktivkohle als Träger.

11. Katalysator nach Anspruch 10, in dem die Aktivkohle vor oder nach der nichtoxidativen Vorbehandlung zusätzlich oxidativ vorbehandelt wurde.

12. Verwendung eines Katalysators gemäß Anspruch 10 oder 11 bei der katalytischen Hydrierung von Carbonylverbindungen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

